

POWERED BY **Dialog****Aryl sulphonamides liq blend - for plasticising polyamides****Patent Assignee: HARDWICKE CHEM****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
BE 805417	A	19740116				197407	B
FR 2212382	A	19740830				197443	

Priority Applications (Number Kind Date): US 72319873 A (19721229)**Abstract:**

BE 805417 A

A plasticising compsn. comprises up to 70% (wt) of N-butyl-toluene sulphonamide and at least 30% N-butyl-benzene sulphonamide. Particularly for plasticising polyamide, although other thermoplastics and thermosetting polymers may also be plasticised. The plasticising compsn. is liquid at normall temp. and is easily incorporated into the polymer without blooming to the surface.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1137724

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS.

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.212.382

②1 N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.34657

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 27 septembre 1973, à 15 h 14 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. - «Listes» n. 30 du 26-7-1974.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 51/46; C 08 g 41/02//C 07 c 147/06.
- ⑦1 Déposant : Société dite : HARDWICKE CHEMICAL COMPANY, résidant aux États-Unis
d'Amérique.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- ⑤4 Mélange liquide de N-butyl-sulfonamides et leur utilisation pour la plastification d'une
résine synthétique.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
29 décembre 1972, n. 319.873 au nom de James E. Hardwicke.*

La présente invention concerne des résines synthétiques plastifiées et une nouvelle composition de plastifiant destinée à servir dans de telles résines.

5 L'utilisation d'aryl-sulfonamides substitués à l'azote comme plastifiants pour des polyamides est bien connue en pratique, comme indiqué dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 214 405, N° 2 265 119, N° 2 276 437 et N° 2 499 932. L'utilisation d'aryl-sulfonamides substitués à l'azote pour plastifier un mélange d'un polymère de diène
10 et d'un copolymère de styrène et d'acrylonitrile est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 242 125. L'utilisation d'aryl-sulfonamides substitués à l'azote pour plastifier d'autres résines thermo-plastiques, comme l'acétate de cellulose, la nitro-cellulose et l'acétate de polyvinyle, est également connue en pratique.

15 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 132 884 décrit la préparation du p-toluène-sulfonamide N-butylé, ayant un point de fusion compris entre 41° et 42,5° C, et ce brevet décrit son utilisation comme plastifiant pour des esters de la cellulose. Le N-butyl-p-toluène-sulfonamide est un plastifiant potentiellement intéressant en raison de son faible prix de revient. Cependant, il s'agit d'un solide dur à la température ambiante, ce qui rend son utilisation plus difficile que celle d'une matière liquide. En outre,
20 les solides sont en règle générale des plastifiants plus médiocres que les liquides, puisqu'ils ont tendance à venir présenter une efflorescence à la surface du produit plastifié.

Un but de la présente invention consiste à proposer
30 une composition liquide d'un plastifiant peu onéreux, comprenant le N-butyl-toluène-sulfonamide, pour des polymères synthétiques.

Un but plus particulier de la présente invention consiste à proposer une telle composition de plastifiant pour
35 des polyamides synthétiques.

Un autre but encore de la présente invention consiste à proposer des résines synthétiques, comme des polyamides,

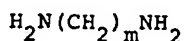
plastifiées à l'aide d'une telle composition de plastifiant

On parvient à ces buts, et à d'autres encore, par la mise en oeuvre de la présente invention laquelle, en bref, propose un plastifiant qui est liquide à la température ambiante et qui comprend jusqu'à 70 pour cent en poids de N-butyl-toluène-sulfonamide et au moins 30 pour cent en poids de N-butyl-benzène-sulfonamide. On obtient des compositions de polymères synthétiques plastifiés en dispersant de façon homogène une quantité plastifiante d'un tel plastifiant dans la résine synthétique.

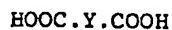
On peut préparer la composition plastifiante de la présente invention en préparant séparément le N-butyl-benzène-sulfonamide et le N-butyl-toluène-sulfonamide, de préférence le N-butyl-p-toluène-sulfonamide, et en mélangeant les deux composés. En variante, on peut préparer la composition in-situ en faisant réagir la N-butylamine avec un mélange de chlorure de p-toluène-sulfonyle et de chlorure de benzène-sulfonyle. Si l'on augmente nettement la quantité de N-butyl-p-toluène-sulfonamide dans la composition pour porter cette proportion à une valeur nettement supérieure à 70 pour cent en poids, une cristallisation peut se produire dans la composition. A la concentration de 70 pour cent, il ne se produit pas de cristallisation à la température ambiante mais une cristallisation peut se produire à 0° C. Par conséquent, on préfère maintenir la proportion de N-butyl-p-toluène-sulfonamide à une valeur égale ou inférieure à 65 pour cent. Ainsi, la présente invention prévoit un moyen pour liquéfier le N-butyl-p-toluène-sulfonamide, plastifiant relativement peu onéreux.

Les résines synthétiques que l'on peut plastifier à l'aide de la composition plastifiante de la présente invention comprennent les résines thermo-plastiques qui sont plastifiées de façon classique par des aryl-sulfonamides substitués à l'azote. Des exemples de polymères de ce genre sont des polyamides comme "Nylon 6", le "Nylon 10", le "Nylon 11", le "Nylon 12", le "Nylon 610", etc. On prépare les polyamides par des moyens classiques en condensant et en

polymérisant une diamine organique et un acide dicarboxylique organique ou bien en polymérisant un acide amino-carboxylique ou son anhydride comme du caprolactame. Comme exemples d'acides monoamino-monocarboxyliques polymérisables ou de leurs lactames, on peut mentionner l'acide epsilon-aminocaproïque, le caprolactame, l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 11-amino-undécanoïque, l'acide 17-amino-heptadécanoïque, le dodécanolactame, le capryl-lactame, l'énantholactame et la pyrrolidone. Des exemples de diamines comprennent celles de formule générale



où m est un nombre entier valant 2 à 12, comme la triméthylène-diamine, la tétraméthylène-diamine, la pentaméthylène-diamine, l'octaméthylène-diamine et l'hexaméthylène-diamine. Des exemples d'acides dicarboxyliques sont notamment l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique et les acides dicarboxyliques répondant à la formule :



où Y est un radical aliphatique divalent contenant au moins deux atomes de carbone, et l'on peut citer comme exemples d'acides de ce genre l'acide sébacique, l'acide octadécane-dioïque, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide undécane-dioïque, l'acide glutarique, l'acide pimélique, et surtout l'acide adipique.

D'autres résines thermoplastiques comprennent les résines acryliques (par exemple les homopolymères et les copolymères (les uns avec les autres ou avec d'autres monomères) de l'acrylate de méthyle, du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate d'éthyle, du méthacrylate d'éthyle, de l'acrylate de butyle, du méthacrylate de butyle, de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique) ; le polystyrène ; des copolymères du styrène et d'autres monomères vinyliques comme l'acrylonitrile ; des polymères vinyliques comme des

homopolymères et des copolymères de l'acétate de vinyle, du chlorure de vinyle, d'un éther-oxyde d'alkyle et de vinyle et du vinyl-butyril ; des homopolymères et copolymères de diènes comme le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, les copolymères du butadiène et du styrène, des copolymères de l'isobutylène et de l'isoprène et d'autre élastomères non vulcanisés comme notamment le caoutchouc naturel ; des dérivés chimiques de tels polymères et copolymères de monomères à insaturation éthylénique ou de diènes (par exemple des copolymères chlorés de l'isoprène) ; des polyesters et des résines alkydes que l'on obtient par la condensation d'un polyalcool et d'un acide polycarboxylique ; des polyuréthannes que l'on peut obtenir par la réaction d'un di-isocyanate comme le di-isocyanate de toluène et le 4,4'-di-isocyanate de diphénylméthane, avec un polyol comme du poly(oxyde d'éthylène), du poly(oxyde de propylène), du poly(tétraméthylène-glycol), et des polyesters terminés par des groupes hydroxyles ; des résines époxydes comme les produits de la condensation du bisphénol et de l'épichlorhydrine, des huiles siccatives époxydées et les éthers glycidyliques du glycérol, et les dérivés de la cellulose comme l'acétate de cellulose, le nitrate de cellulose et l'éthylcellulose, etc.

On peut également incorporer la composition liquide de plastifiant de la présente invention dans des résines thermodurcissables, par exemple dans des produits de condensation du formaldéhyde avec un phénol, la mélamine ou une urée, des polyesters réticulés ou des polyuréthannes, etc.

On peut incorporer de façon classique la composition de plastifiant liquide de la présente invention dans une résine synthétique. Ainsi, on peut incorporer le plastifiant, représentant par exemple environ 1 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine, dans la résine durant sa polymérisation, en effectuant un broyage ou en effectuant un autre type de mélange mécanique de cette composition avec la résine, en dissolvant la composition ainsi que la résine dans un solvant commun ou bien en

délayant la composition dans une masse fondue de la résine.

On peut incorporer divers ingrédients classiques comme des colorants, des pigments, des charges, des lubrifiants, etc., dans la résine plastifiée, pendant les opérations de
5 broyage, de calandrage ou d'extrusion..

Les exemples non limitatifs suivants illustrent la préparation de la composition plastifiante selon la présente invention.

Exemple 1

10 Stade A : N-butyl-benzène-sulfonamide

Dans un ballon tricol à fond rond, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule à robinet, et d'un condenseur de reflux, on introduit 75,33 grammes (1,03 mole) de n-butylamine et 303 grammes d'eau. On commence à faire fonctionner l'agitation et l'on applique un refroidissement
15 externe au ballon. Par l'ampoule à robinet, on ajoute goutte à goutte 176,5 grammes (1,0 mole) de chlorure de benzène-sulfonyle en une période de vingt-cinq minutes. On ne laisse pas la température du réacteur excéder 50° C. On
20 ajoute 80 grammes de NaOH à 50 pour cent pour maintenir le pH du mélange à 9 - 10 pendant l'addition du chlorure de benzène-sulfonyle. On transfère le mélange dans une ampoule à decanter où la couche de produit se dépose en bas. On remet ce produit dans le ballon et on le sèche à une température de 100° C sous un vide correspondant à 5 millimètres
25 de Hg. Après son séchage, on refroidit le produit jusqu'à 30° C et on le filtre.

Stade B : N-butyl-p-toluène-sulfonamide

Dans un ballon tricol à fond rond, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule à robinet et d'un condenseur à reflux, on introduit 75,33 grammes (1,03 mole) de n-butylamine et 303 grammes d'eau. On commence à faire
30 fonctionner l'agitation et l'on applique un refroidissement externe au ballon. On introduit dans l'ampoule à robinet
35 une solution prémélangée de 190,65 grammes (1,0 mole) de chlorure de p-toluène-sulfonyle et de 120 grammes de benzène. On introduit cette solution dans le ballon en une

période de vingt-cinq minutes, en ne laissant pas la température du réacteur excéder 50° C. On ajoute 80 grammes de NaOH à 50 pour cent pour maintenir le pH du mélange à 9-10 pendant l'addition du chlorure de p-toluène-sulfonyle. On transfère le mélange dans une ampoule à décanter et l'on remplace ensuite dans le ballon la couche inférieure du produit, on la sèche et on en élimine le benzène à 100° C sous un vide correspondant à 5 millimètres de Hg. Après la distillation, on refroidit le produit à 50° C et on le filtre. Après plusieurs jours de repos, le N-butyl-p-toluène-sulfonamide cristallise en un solide dur.

Stade C : Mélange de plastifiants liquide , 60 pour cent en poids de N-butyl-p-toluène-sulfonamide et 40 pour cent en poids de N-butyl-benzène-sulfonamide

Pour préparer un mélange de plastifiants non cristallisable, on mélange 40 grammes du produit formé dans le stade A avec 60 grammes du produit formé dans le stade B. On refroidit le mélange à -20° C et il ne cristallise pas, même lorsqu'on l'ensemence de cristaux de N-butyl-p-toluène sulfonamide. Le mélange ne cristallise pas lorsqu'on le garde sur un rayon dans un réfrigérateur à 0° C durant trois mois.

Exemple 2

Dans un ballon tricol à fond rond, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule à robinet et d'un condenseur de reflux, on introduit 102,17 grammes (1,396 mole) de n-butylamine et 370 grammes d'eau. On commence à faire fonctionner l'agitation et l'on applique un refroidissement externe au ballon. Dans l'ampoule à robinet on introduit une solution prémélangée de 151,5 grammes (0,794 mole) de chlorure de p-toluène-sulfonyle, 99,3 grammes (0,563 mole) de chlorure de benzène-sulfonyle et 90 grammes de benzène. Cette solution reste liquide à 25° C. On fait passer goutte à goutte la solution dans le ballon en une période de trente minutes, en maintenant la température du réacteur à une valeur inférieure à 50° C par de l'eau de refroidissement.

On utilise NaOH (108,3 grammes d'une solution à 50 pour cent) pour maintenir le pH à 9 - 10 pendant l'addition de la solution. On transfère le mélange dans une ampoule à décanter et on laisse la séparation s'effectuer. On remet
5 ensuite la couche de produit dans le ballon et l'on en élimine le benzène à la température de 100° C sous un vide correspondant à 5 millimètres de Hg. On refroidit le produit à 30° C et on le filtre. Le produit présente le même indice de réfraction et la même densité que le produit obtenu dans
10 l'exemple 1. Il ne cristallise pas lorsqu'on le refroidit à -20° C et qu'on l'ensemence de cristaux de N-butyl-p-toluène-sulfonamide.

Exemple 3

Lorsqu'on répète les opérations du stade C de l'exemple
15 1, en utilisant 20 parties en poids de N-butyl-p-toluènesulfonamide et 80 parties en poids de N-butyl-benzènesulfonamide, on obtient une composition de plastifiant liquide.

L'exemple suivant illustre l'utilisation de la composition de plastifiant liquide selon la présente invention
20 pour la plastification d'une résine synthétique.

Exemple 4

On fait fondre un mélange de morceaux de "Nylon 66", contenant 5 pour cent en poids de la composition de plastifiant liquide de l'exemple 1, et l'on mélange de façon poussée.
25 La composition de polyamide plastifié qui en résulte possède un meilleur brillant et une meilleure souplesse et elle peut servir à la fabrication d'un tuyau ou d'une tubulure en "Nylon" ou bien pour la fabrication d'articles moulés.

REVENDICATIONS

1 - Composition de plastifiant liquide, caractérisée en ce qu'elle comprend au maximum 70 pour cent environ en poids de N-butyl-toluène-sulfonamide et au moins 30 pour cent en poids de N-butyl-benzène-sulfonamide.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le N-butyl-toluène-sulfonamide est le N-butyl-p-toluène-sulfonamide.

3 - Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le N-butyl-toluène-sulfonamide est présent en une proportion comprise entre 20 et 70 pour cent en poids.

4 - Composition de résine synthétique, caractérisée en ce qu'elle comporte en dispersion homogène une composition de plastifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5 - Composition de résine synthétique selon la revendication 4, caractérisée en ce que la composition de résine synthétique est une résine thermoplastique.

6 - Composition de résine synthétique selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide.

7 - Composition de résine synthétique selon la revendication 4, caractérisée en ce que la résine synthétique est un polymère thermodurcissable.

8 - Procédé pour préparer une composition de plastifiant liquide selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on fait réagir in situ la n-butylamine avec un mélange de chlorure de toluène-sulfonyle et de chlorure de benzène-sulfonyle.

9 - Procédé pour préparer une composition de résine synthétique selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'on disperse dans une résine synthétique une composition de plastifiant liquide comprenant environ 20 à 70 pour cent en poids de N-butyl-toluène-sulfonamide et environ 30 à 80 pour cent en poids de N-butyl-benzène-sulfonamide.